

Molekulargewicht wurde durch Siedepunktserhöhung in Eisessig bestimmt:

0.3134 g Sbst. in 30.5 g Eisessig erhöhten um 0.073°. — 0.2598, 0.4118 g Sbst. in 36.7 g Eisessig erhöhten um 0.057°, 0.089°.

Ber. M. 340. Gef. M. 333, 314, 320.

Zur Bestimmung der Carboxylgruppe wurde eine abgewogene Menge Substanz in  $\frac{1}{10}$  n-KOH gelöst und der Überschuß mit  $\frac{1}{10}$  n-HCl zurücktitriert.

0.2160 g Sbst. verbrauchten 6.6 ccm  $\frac{1}{10}$  n-KOH (ber. 6.3). — 0.2405 g Sbst. verbrauchten 8.5 ccm  $\frac{1}{10}$  n-KOH (ber. 8.0).

Es ist also nur eine Carboxylgruppe vorhanden.

Reduktionsprodukt  $C_{21}H_{23}.COOH$  der Carbonsäure.

Die Ammoniaklösung der Carbonsäure wurde mit Zinkstaub mehrere Tage auf dem Wasserbad erwärmt. Die ursprüngliche Rotfärbung ging über Braun in Gelb über. Aus dem daraus auf dem üblichen Wege erhaltenen braunen, flockigen Produkt wurden durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus verd. heißen Alkohol weiße Nadeln vom Schmp. 168° erhalten.

0.1616, 0.0941 g Sbst.: 0.4988, 0.2905 g  $CO_2$ , 0.0789, 0.0476 g  $H_2O$ .

$C_{21}H_{23}O_2$  (312). Ber. C 84.62, H 5.16. Gef. C 84.18, 84.20, H 5.46, 5.66.

Durch Oxydation bildet sich das Ausgangsmaterial zurück.

## 29. K. W. Rosenmund und G. Jordan: Über die katalytische Reduktion aromatischer Aldehyde.

[Aus d. Pharmazent. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 6. Dezember 1924.)

Nach den Angaben von Vavon<sup>1)</sup>, Skita<sup>2)</sup> und v. Braun<sup>3)</sup> lassen sich aromatische Aldehyde durch katalytische Reduktion glatt in die zugehörigen Alkohole überführen. Die Ausführung der von ihnen angegebenen Arbeitsweise dürfte jedoch meist daran scheitern, daß in den wenigsten Fällen Apparaturen für Druckreduktion — Skita, v. Braun — oder sehr große Mengen Platin — Vavon — zur Verfügung stehen.

Wir haben uns schon seit längerer Zeit damit beschäftigt, bequemere Bedingungen für die Reaktion aufzufinden, die sich für die präparative Darstellung der Alkohole eignen. Dies gelang durch Verwendung von Eisessig als Lösungsmittel und Partialvergiftung des Katalysators. In Eisessig verläuft die Wasserstoff-Aufnahme auch bei kleinen Katalysatormengen, gewöhnlicher Temperatur und Atmosphärendruck sehr rasch; jedoch beeinflußt das Lösungsmittel die Reaktion nicht nur in Bezug auf ihre Geschwindigkeit, sondern auch in ihrem Verlauf. Während nach Angabe der obengenannten Forscher der Aldehyd zunächst glatt in Alkohol übergeführt wird, findet bei unseren Versuchsbedingungen sowohl die Bildung des Alkohols, als auch die Hydrierung des letzteren gleichzeitig und mit fast gleicher Geschwindigkeit statt, so daß nach Aufnahme von 1 Mol. Wasserstoff ein Gemisch fast gleicher Teile Aldehyd, Alkohol und Kohlenwasserstoff erhalten wird.

In Anlehnung an Beobachtungen von Rosenmund und Heise<sup>4)</sup> haben wir mit Erfolg versucht, die zweite Reaktion, welche vom Alkohol zum

<sup>1)</sup> C. r. 154, 359 [1912].

<sup>2)</sup> B. 42, 1486, 1685 [1909].

<sup>3)</sup> B. 56, 2172 [1923].

<sup>4)</sup> B. 54, 2038 [1921].

Kohlenwasserstoff führt, durch Zusatz von Chinolin zu unterdrücken. Das Ergebnis wird durch folgende vergleichende Übersicht veranschaulicht.

Wasserstoff-Aufnahme 1 Mol., 2.5 g 2-proz. Bariumsulfat-Palladium-Katalysator.

A. Ohne Chinolin.

	Aldehyd	Alkohol	Kohlenwasserstoff	Verlust bei der Aufarbeitung
Benzaldehyd 10 g.	39 %	35 %	6 %	20 %
Anisaldehyd 10 g.	42 %	26 %	17 %	14.2 %

B. Mit 1.5 mg Chinolin<sup>5)</sup>.

	Aldehyd	Alkohol	Kohlenwasserstoff	Verlust bei der Aufarbeitung
Benzaldehyd 10 g.	11 %	75 %	2.5 %	11.5 %
Anisaldehyd 10 g.	13.9 %	62.2 %	14.6 %	9.3 %

Die Zusammenstellung zeigt, daß durch Chinolin-Zusatz die Ausbeute sich um das Doppelte bis Zweieinhalbfache erhöht, und daß dieses Ergebnis darauf zurückzuführen ist, daß die Geschwindigkeit der Reduktion zum Kohlenwasserstoff stark vermindert wird. Verwendet man  $\frac{1}{10}$  Mol. Wasserstoff mehr, so erhöht sich die Alkohol-Ausbeute auf Kosten des Aldehyds noch weiter.

Während beim Benzaldehyd, Anisaldehyd und *o*-Chlor-benzaldehyd ein Chinolin-Zusatz erforderlich ist, erfolgt beim Piperonal und Vanillin die glatte Alkohol-Bildung auch ohne diesen. Man hat es in der Hand, durch Anwendung von 1 Mol. Wasserstoff den Alkohol oder von 2 Molen Wasserstoff den Kohlenwasserstoff zu erhalten. Vergleichsversuche mit diesen Aldehyden nach Vavon in Alkohol als Lösungsmittel ergaben übrigens ein übereinstimmendes Resultat, indem hierbei fast quantitativ der Alkohol entsteht. Jedoch verläuft die Reduktion in Eisessig 11-mal schneller als bei der Vavonschen Versuchsanordnung.

Obige Ergebnisse bilden einen Beitrag zu dem wichtigen Kapitel über den Einfluß des Lösungsmittels bei katalytischen Reaktionen, zu dem wir weitere Mitteilungen bringen werden.

### Beschreibung der Versuche.

#### Benzylalkohol aus Benzaldehyd.

A. Schüttelt man 10 g Benzaldehyd in einer Wasserstoff-Atmosphäre mit 2.5 g 2-proz. Bariumsulfat-Palladium-Katalysator und 20 ccm Eisessig, so setzt eine gleichmäßige und ziemlich schnelle Wasserstoff-Absorption ein. Der Versuch wurde nach Aufnahme der zur Alkohol-Bildung theoretisch nötigen Menge Wasserstoff abgebrochen; tut man dies nicht, so läuft die Reaktion ohne Verringerung der Geschwindigkeit bis zur Aufnahme von 2 Mol. Wasserstoff weiter. Die Aufarbeitung des Versuchs ergab folgendes Resultat:

Aldehyd 3.9 g = 39%, Alkohol 3.5 g = 35%, Toluol 0.6 g = 6%.

<sup>5)</sup> Für die Beeinflussung der Reaktion gibt es ein Optimum der Chinolin-Menge. Vermehrt oder vermindert man sie, so verschlechtert sich die Alkohol-Ausbeute.

Wie das Ergebnis beweist, entsteht unter diesen Bedingungen ein Gemisch aller Körper, ohne daß der Alkohol dabei besonders bevorzugt wäre; denn die niedrige Ausbeute an Toluol hat ihren Grund in der großen Flüchtigkeit dieses Körpers, durch die er sich der Isolierung teilweise entzieht.

B. 10 g Benzaldehyd werden in etwa 20 ccm Eisessig gelöst und das Gemisch mit 2.5 g Katalysator und 1.5 mg Chinolin in der Ente geschüttelt. Die Wasserstoff-Aufnahme erfolgt rasch, und schon nach 57 Min. ist die nötige Menge, 2.2 l, absorbiert. Die Katalyse kommt dann fast zum Stillstand. Das Reaktionsgemisch wird fraktioniert und liefert reinen Benzylalkohol vom Sdp. 206°. Die Ausbeute beträgt 7.5 g = 75% Benzylalkohol, wiedergewonnene Aldehyd-Menge 1.1 g = 11%, Toluol 0.25 g = 2.5%.

#### *o*-Chlor-benzylalkohol aus *o*-Chlor-benzaldehyd.

Man schüttelt 5 g *o*-Chlor-benzaldehyd mit 1.25 g desselben Katalysators, 0.8 mg Chinolin und etwa 15 ccm Eisessig; die Wasserstoff-Aufnahme erfolgt ganz gleichmäßig und ziemlich schnell, sodaß nach 67 Min. die theoretische Menge von 800 ccm erreicht ist. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erstarrt der Kolbenrückstand zu einem weißen Krystallbrei, der sich als *o*-Chlor-benzylalkohol vom Schmp. 69° erweist; die Ausbeute beträgt 2.5 g = 50%. An Aldehyd wurden 1.15 g = 23%, an Kohlenwasserstoff 0.83 g = 16.6% gefunden.

#### Anisalkohol aus Anisaldehyd

wird unter den gleichen Bedingungen gewonnen. Die Ausbeuten betragen rund 65%.

#### Piperonylalkohol und Piperonylwasserstoff (Homobrenzcatchin-methylen-äther) aus Piperonal.

Man löst 1 g Piperonal in etwa 15 ccm Eisessig und gibt die Lösung mit 0.5 g Katalysator in die Schüttelente. Wenn nach 7 Min. 150 ccm Wasserstoff absorbiert sind, wird der Versuch unterbrochen. Die Ausbeute aus 1 g Piperonal beträgt 0.85 g = 85% Piperonylalkohol vom Schmp. 51°. Aldehyd oder Kohlenwasserstoff konnten nicht nachgewiesen werden. Letzterer entsteht aus 5 g Piperonal mit 2.5 g Katalysator und etwa 40 ccm Eisessig, wenn der Versuch solange fortgesetzt wird, als noch Wasserstoff-Absorption erfolgt. Die Ausbeute an Kohlenwasserstoff beträgt 4.5 g = 90%. Es wurden 1.5 l, d. h. 2 Mol. Wasserstoff in 25 Min. aufgenommen.

#### Vanillylalkohol und Kreosol aus Vanillin.

1. 1 g Vanillin, gelöst in 15 ccm Eisessig, wird mit 0.5 g Katalysator in der Ente zur Reaktion gebracht. In 13 Min. ist die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen. Das gewonnene Reaktionsprodukt schmilzt bei 113°, besteht demnach also aus Vanillylalkohol. Die Ausbeute beträgt 0.9 g = 90%. Aldehyd oder Kohlenwasserstoff konnten nicht nachgewiesen werden.

2. Läßt man in obigem Versuch die Reduktion bis zur Aufnahme von 2 Mol. Wasserstoff weitergehen, so entsteht Kreosol (HO)(CH<sub>3</sub>O)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CH<sub>3</sub> in einer Ausbeute von 75%.